



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : CHEN et al. Confirmation No: 3514
Appl. No. : 10/735,693
Filed : December 16, 2003
Title : ELECTROLUMINESCENT CONJUGATED POLYMERS
CONTAINING PHOSPHORESCENT MOIETIES AND THE
APPLICATION THEREOF IN LED

TC/A.U. : 1713
Examiner : Not Assigned Yet

Docket No.: : CHEN3612/REF
Customer No: : 23364

COMPLETION OF CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants hereby submit the official certified copy of priority document number 092116457 in connection with the above identified application, benefit of which is claimed in the declaration of this application. The Examiner is most respectfully requested to acknowledge receipt of this certified copy in the next Official Action.

Respectfully submitted,

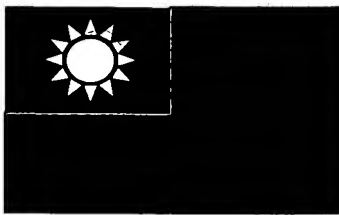
BACON & THOMAS, PLLC

By: Richard E. Fichter
Richard E. Fichter
Registration No. 26,382

625 Slaters Lane, 4th Fl.
Alexandria, Virginia 22314
Phone: (703) 683-0500
Facsimile: (703) 683-1080

REF:kdd
Completion of Claim for Priority.wpd

May 24, 2004



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 06 月 17 日
Application Date

申請案號：092116457
Application No.

申請人：陳壽安
Applicant(s)

局長
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2004 年 1 月 29 日
Issue Date

發文字號：09320071830
Serial No.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

含磷光發光基團之發光共軛高分子及其在發光二極體上之應用

Electroluminescent conjugated polymers containing phosphorescent moieties and the application thereof in LED

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陳壽安 / Show-An Chen

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市光復路二段清大西院 63 號 7 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

電話/傳真/手機：

E-MAIL：

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1)陳壽安/Show-An Chen

2)陳希文/Xiwen Chen

3)廖金龍/Jin-long Liao

4)梁永民/Yongmin Liang

住居所地址：(中文/英文)

1)新竹市光復路二段清大西院 63 號 7 樓

2)湖北省武漢市洪山區關山街喻家山西一區 24-601

3)新竹市光復路二段 101 號 清華大學化工系

4)甘肅省蘭州市城關區定西路 146 號

國 籍：(中文/英文) 1)、3)中華民國/R.O.C.；2)、4)中國/CHINA

肆、聲明事項：

☒ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☒ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：2002 年 12 月 18 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種共軛發光的高分子材料，側鏈含有磷光有機金屬(如銨(Ir)、鉑(Pt)、銱(Os)、鉀(Rb)等重金屬)錯合物，以及含有電荷傳輸基團(如噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶、嘧啶、取代或非取代芳香族叔胺、取代或非取代芳香族季胺鹽、取代或非取代雜環芳香族叔胺、取代或非取代雜環芳香族季胺鹽)，所得到的高分子材料可發出涵蓋可見光區不同光色的光如紅、黃、綠、藍及白等，並可用於製作單層及多層發光二極體等元件。本發明所製得之發光二極體可應用於指示器、照明設備及各種顯示器例如行動電話、數位照相機、呼叫器、筆記型電腦、PDA、鐘錶、掌上型遊樂器、廣告看板等。

陸、英文發明摘要：

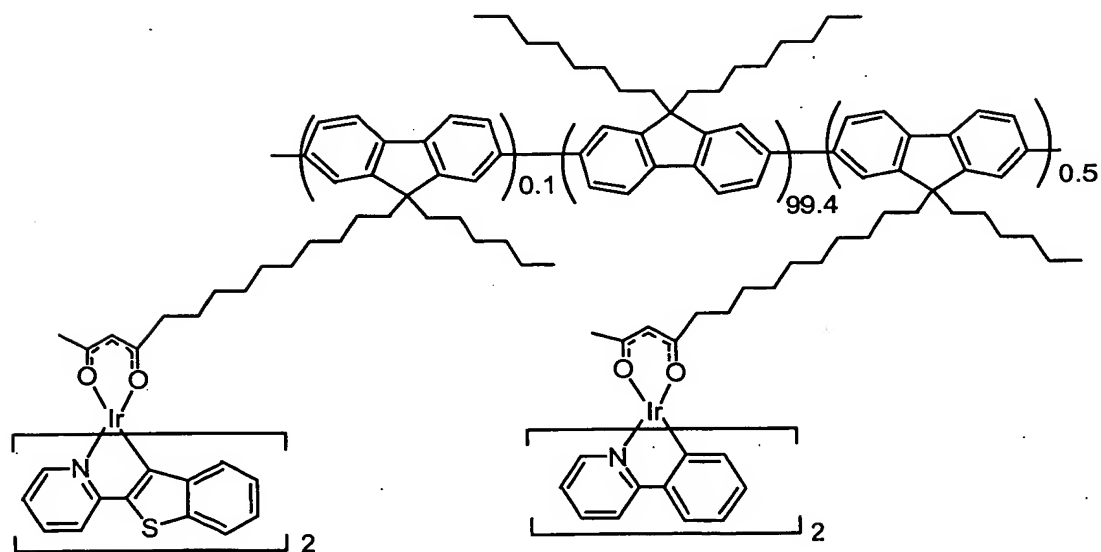
This invention provides a new electroluminescent conjugated polymers grafted with highly efficient phosphorescent organometallic complexes (such as iridium, platinum, osmium, rubidium, etc.) and charge transport moieties (such as oxadiazole, thiadiazole, triazole, pyridine, pyrimidine, substituted or non-substituted tertiary arylamines, substituted or non-substituted quaternary arylammonium salts, substituted or non-substituted tertiary heterocyclic aromatic amines, substituted or non-substituted quaternary heterocyclic aromatic ammonium, etc.). The emissive polymers (fully conjugated or limited conjugating length) covering the full visible range can be prepared. The polymeric light emitting diodes (PLED) with these materials can be used as indicators, light source and display for cellular phones, digital camera, pager, portable computer, personal data acquisition (PDA), watch, hand-held videogame, billboard, etc.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種發光的共軛高分子材料，其側鏈含有磷光有機金屬錯合物；尤其有關一種發光的共軛高分子材料，其側鏈含有磷光有機金屬錯合物及側鏈含有電荷傳輸基團。

【先前技術】

1987年Tang等人(Appl. Phys. Lett., (1987), 51, 913)利用蒸鍍的方式製成結構為ITO/二胺/Alq₃/Mg:Ag之有機發光二極體的元件，其中ITO為具有導電性的透明銦錫氧化物(indium/tin oxide)，作為正極，二胺用作電洞傳輸材料，Alq₃為三(8-氫氧喹啉)鋁[Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum]，作為電子傳輸和發光材料。由於該元件具1%的外部量子效率及在10V的高亮度1000 cd/m²，有機發光二極體之研究始有快速發展；1990年英國劍橋大學Carvendish實驗室利用共軛高分子PPV (poly(p-phenylene vinylene)，聚伸苯基乙烯)為發光材料，製得結構為ITO/PPV/Ca之黃綠色發光二極體，其量子效率為0.05 % (Nature, (1990), 347, 539.)，由此開始了可以溶液塗膜的高分子發光二極體的研究。有機發光材料通常只有單態的激子被用發光，3/4的三重態的能量沒有利用。1998年，美國Förrest等利用鉑的錯合物實現了高效率的電致磷光的有機發光二極體(Nature, (1998), 395, 151.)。鉑的錯合物因為自旋-軌道耦

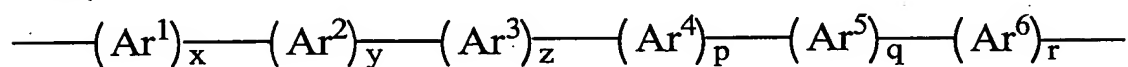
合 (spin-orbit coupling), 而使其三重態的壽命變短並具有部份單態的性質。銨的錯合物具有更強的自旋-軌道耦合, 並且隨著配體的不同而得到發光顏色不同的磷光材料 (Lamansky, S. et. al, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304; Inorg. Chem. (2001), 40, 1704.)。高效率的紅光, 黃光, 綠光, 藍光以及白光等不同光色的有機發光元件也因此陸續出現。(Baldo, M. A.; et. al, Appl. Phys. Lett. (1999), 75, 4. Adachi, C.; et. al, Appl. Phys. Lett. (2000), 77, 904. Adachi, C.; et. al, Appl. Phys. Lett., (2001), 78, 1622. Adachi, C.; et. al, Appl. Phys. Lett., (2001), 79, 2082. D'Andrade, B. W.; et. al, Adv. Mater., (2002), 14, 147.)。其後小分子的金屬錯合物與高分子的共混物也用於製備高分子發光二極體 (Lee, C.; et. al. Appl. Phys. Lett., (2000), 77, 2280. Zhu, W.; et. al, Appl. Phys. Lett. (2002), 80, 2045. Chen, F.; et. al, Appl. Phys. Lett. (2002), 80, 2308.)。但摻雜體系經常存在相分離。申請人實驗室曾將電荷傳輸基團以共價鍵的方式連接到共軛高分子 PPV 上, 既引入了電荷傳輸基團以改善電荷平衡, 又解決了摻雜體系存在的相分離問題 (Lee, Y. et. al, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 2296; US Pat. 6,495,644 (2002)), 以及簡化二極體製程 (即不需另加一層電子傳輸層)。因此, 開發一種單一電致發光高分子材料, 既能利用磷光金屬錯合物的高效率功能, 又不存在摻雜體系相分離是必要的, 對一些電荷傳輸與注入不平衡的高分子材料, 還必須引入可使電荷平衡的電荷傳輸基團。

【發明內容】

本發明係提供一種共軛發光的高分子材料，側鏈含有磷光有機金屬錯合物，較佳的進一步含有電荷傳輸基團，所得到的高分子材料可以發出不同光色的光如紅、黃、綠、藍及白等，並可用於製作發光二極體等元件。本發明部分內容已發表於 J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 636，且被摘錄於美國化學會網站在 2003/3/10 的 Heart Cut 中，此網站定期刊載最新重要成果。

本發明的高分子材料是共軛高分子，其側鏈含有機金屬錯合物或同時含有電荷傳輸基團，其單體重複單元如結構式一所示(分子量在 1,000~2,000,000 之間)：

結構式一



其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq p < 1$, $0 \leq q < 1$, $0 \leq r < 1$; $x+y+z+p+q+r=1$, 且 $x+y+z > 0$; Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 係由單環、雙環及多環芳香族基團(mono-, bicyclic- and polycyclic aromatic groups)、雜環芳香族基團(heterocyclic aromatic groups)、取代芳香族基團(substituted aromatic groups)、取代雜環芳香族基團(substituted heterocyclic aromatic groups)中獨立選出。 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中的至少一個其具有一取代基含有一有機金屬錯合物，如包括銨(Ir)、

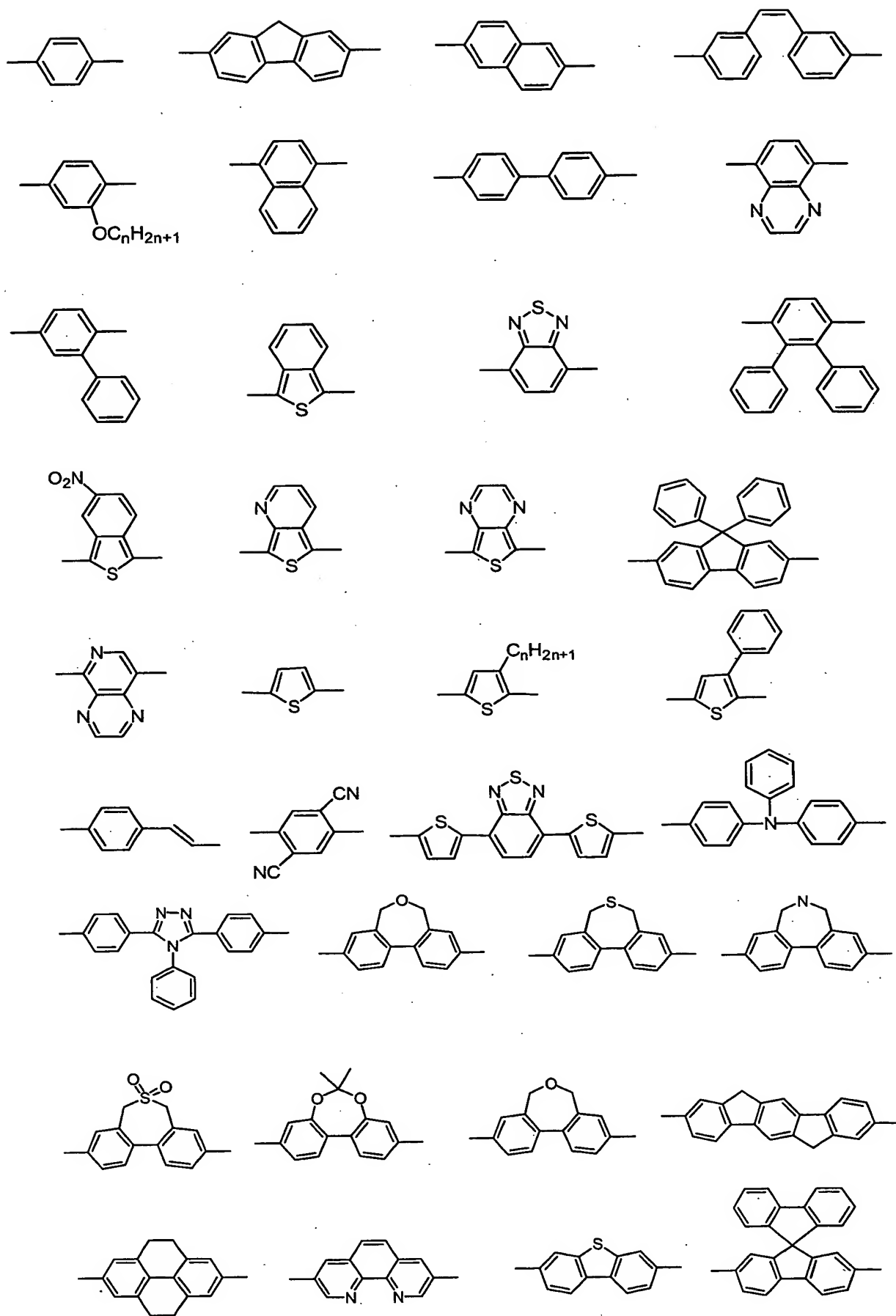
鉑(Pt)、銱(Os)、銣(Rb)的錯合物。該取代基上有 O、N、S、P、Cl、Br、C 原子且與主鏈通過間隔基團共價鍵相連，該原子並與金屬形成配位，另有雜環與該原子一起和金屬完成配位。有機金屬錯合物與主鏈之間的間隔基團，包括伸烷基(alkylene)、含雜原子伸烷基(alkylene containing heteroatoms)、取代伸烷基(substituted alkylene)、取代含雜原子伸烷基(substituted alkylene containing heteroatoms)、芳香族基團(aromatic groups)、雜環芳香族基團、取代芳香族基團、取代雜環芳香族基團，並可從中任意選擇配合。 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 可分別含有發出不同光色的有機金屬錯合物。 Ar^4 含有也可以不含有一取代基，該取代基含有一電洞傳輸基團(hole transport moiety)，其中電洞傳輸基團包括芳香族叔胺(tertiary arylamines)、芳香族季胺鹽(quarternary arylammonium salts)、雜環芳香族叔胺(tertiary heterocyclic aromatic amines)、雜環芳香族季胺鹽(quarternary heterocyclic aromatic ammonium)、取代芳香族叔胺(substituted tertiary arylamines)、取代芳香族季胺鹽(substituted quarternary arylammonium salts)、取代雜環芳香族叔胺(substituted heterocyclic aromatic amines)，取代雜環芳香族季胺鹽(substituted quarternary heterocyclic aromatic ammonium)，並可從中任意選擇配合。這些電洞傳輸基團(hole transport moiety)與主鏈以二價基團隔開，包括伸烷基、含雜原子伸烷基、取代伸烷基、取代含雜原子伸烷基、芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團、

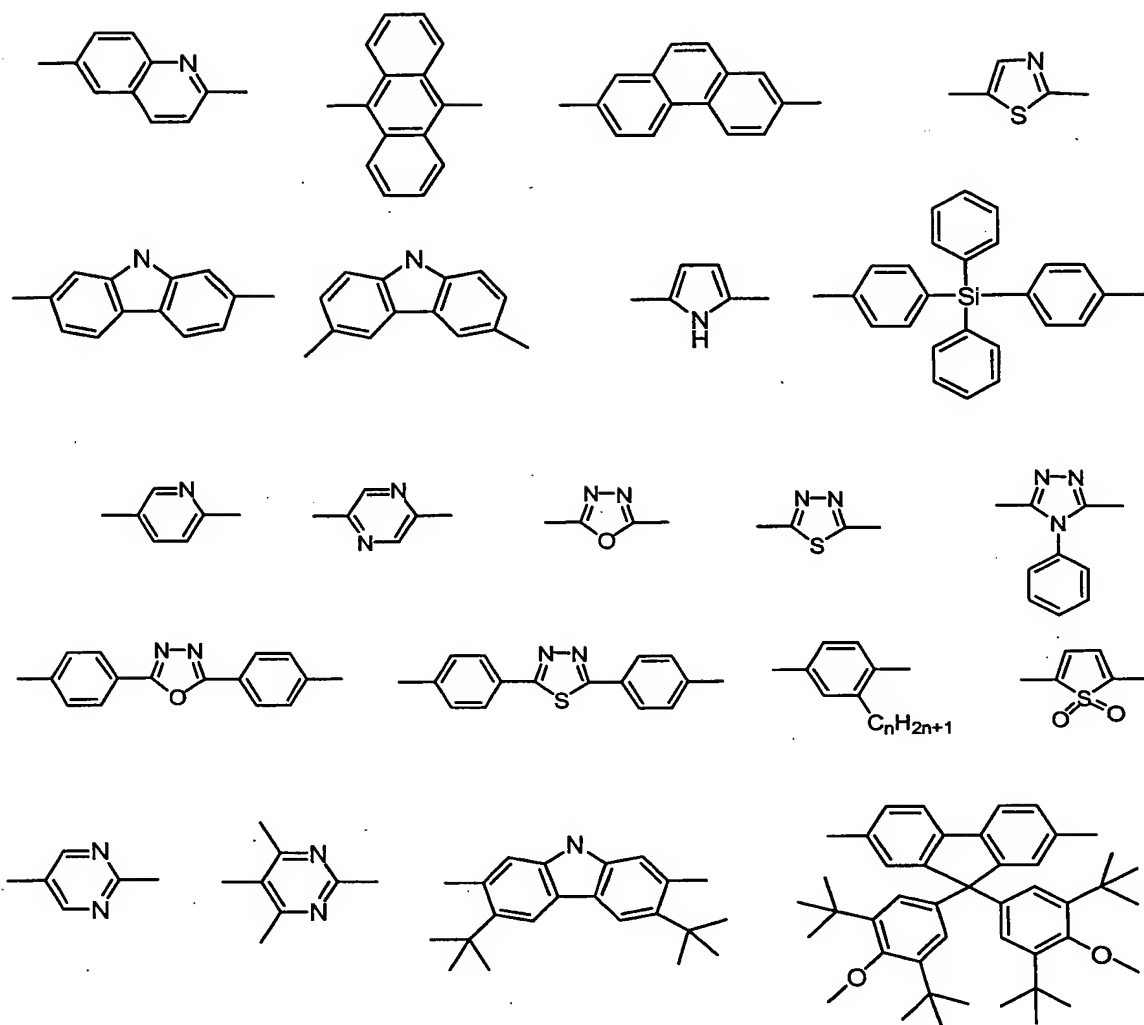
取代雜環芳香族基團，並可從中任意選擇配合。 Ar^5 含有也可以不含有一取代基，該取代基含有電子傳輸基團，其中電子傳輸基團(高陰電性雜環基團)，包括含噁二唑(Oxadiazole)、噻二唑(Thiodiazole)、三唑(Triazole)、吡啶(Pyridine)、嘧啶(Pyrimidine)等之單雜環基團及雙環和多環芳香族基團，並可從中任意選擇配合。這些電子傳輸基團與主鏈以二價基團隔開，包括伸烷基、含雜原子伸烷基、取代伸烷基、取代含雜原子伸烷基、芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團、取代雜環芳香族基團，並可從中任意選擇配合。 Ar^6 側鏈取代基包括烷基、烷氧基、含雜原子烷基、取代烷基、取代含雜原子烷基、芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團、取代雜環芳香族基團等可溶性取代基，同一環上之取代基可相同或相異且以任意比例選擇，並可從中任意選擇配合。

【實施方式】

本發明的高分子的主鏈中的重複單元(repeat unit)包括 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 ，它們可相同或相異，該重複單元的結構舉例如下，但不限於以下結構：

結構式二



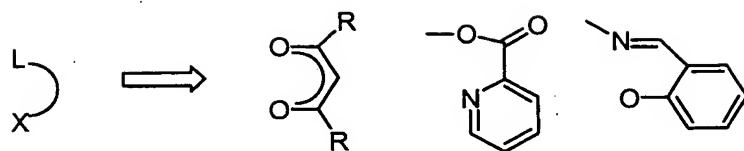


本發明的高分子其中重複單元 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 中至少有一個具有一取代基其含有有機金屬錯合物，該有機金屬錯合物可以舉例如下，但不限於以下結構：

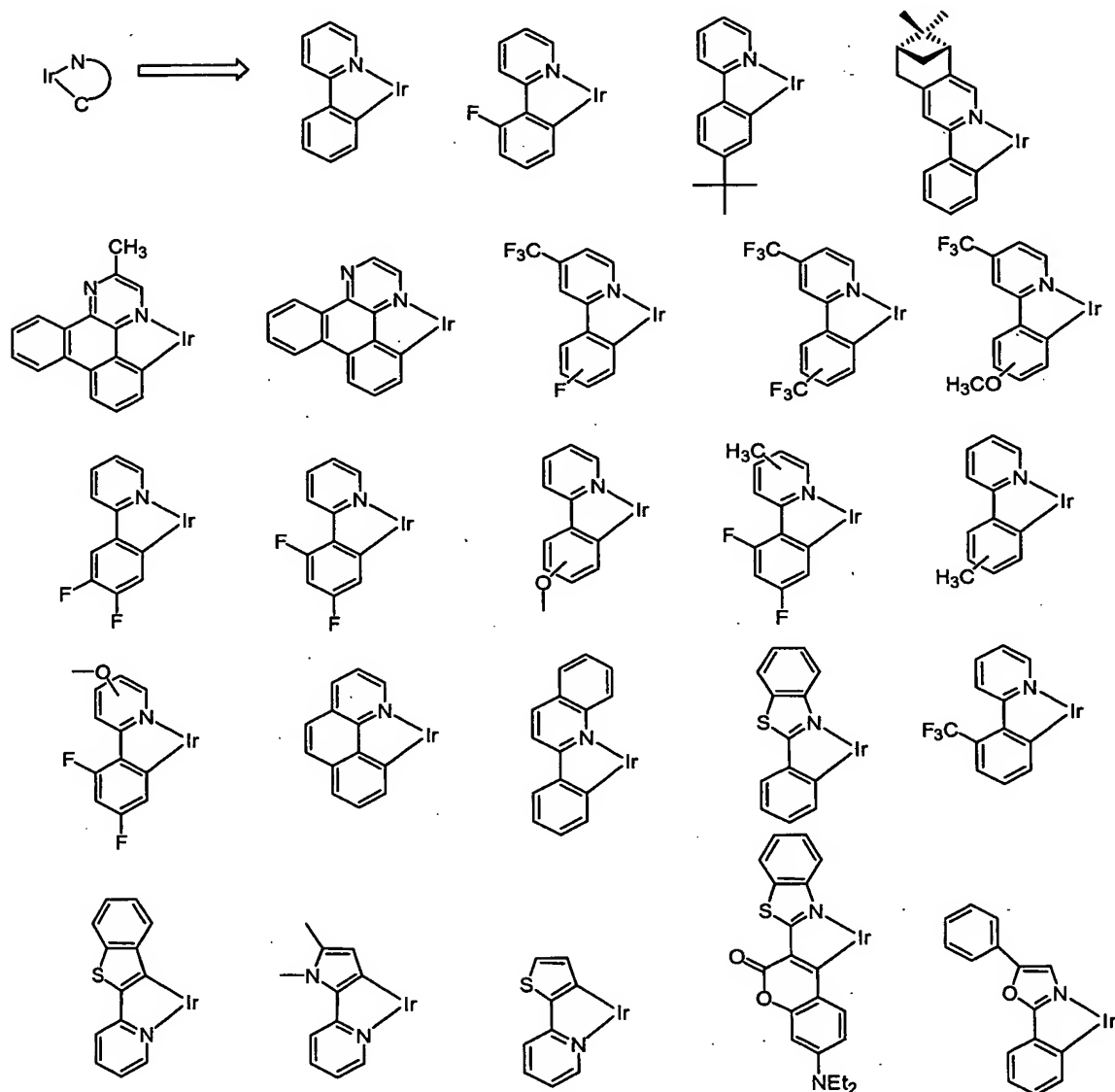
結構式三

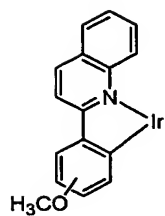
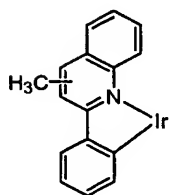
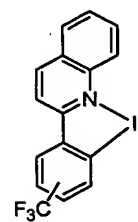
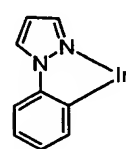
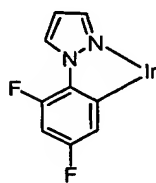
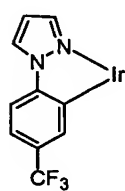
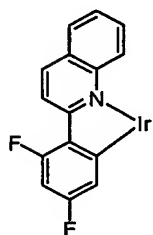
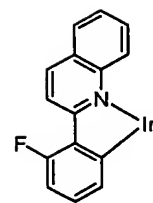
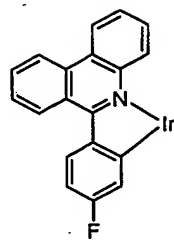
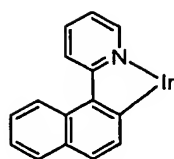
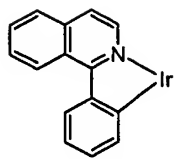
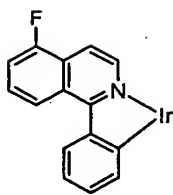


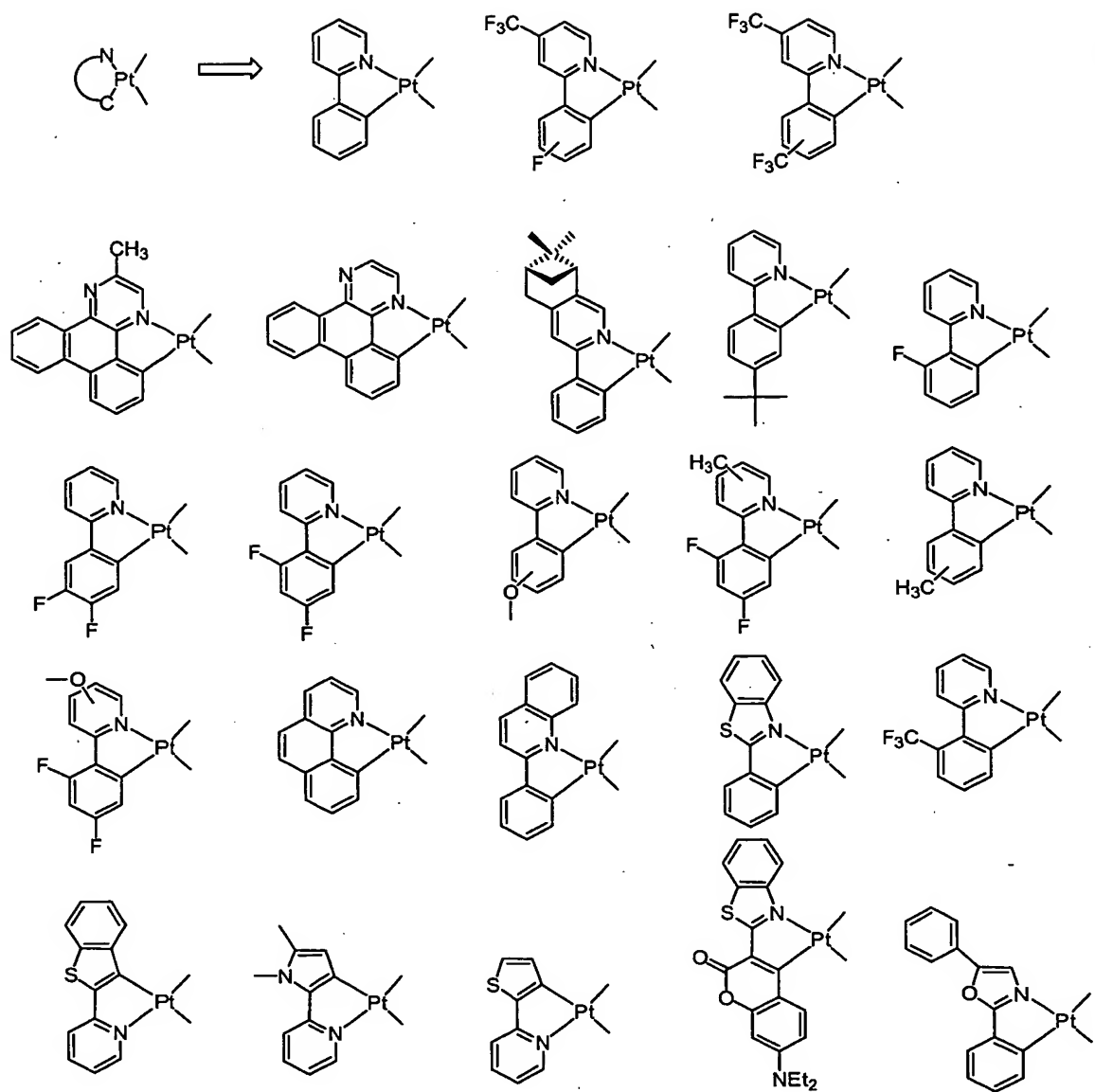
其中

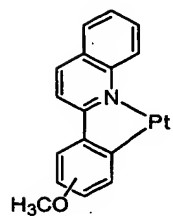
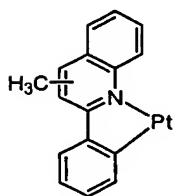
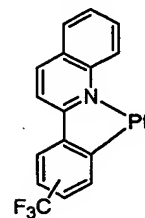
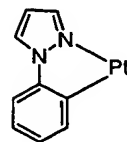
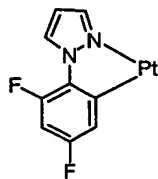
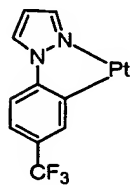
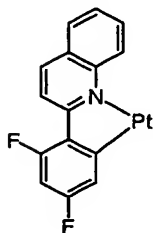
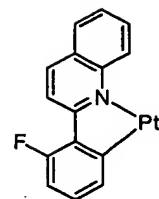
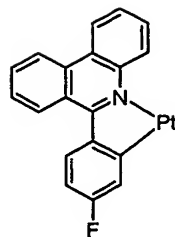
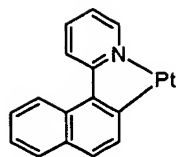
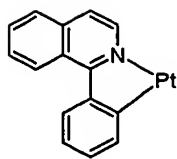
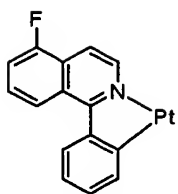


R 為烷基、芳香基團，可相同或不同，



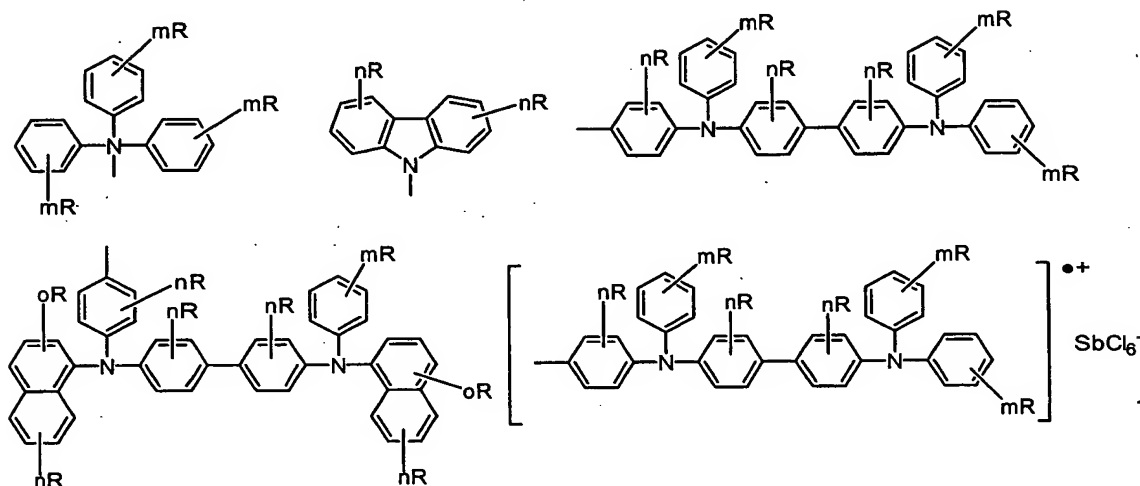






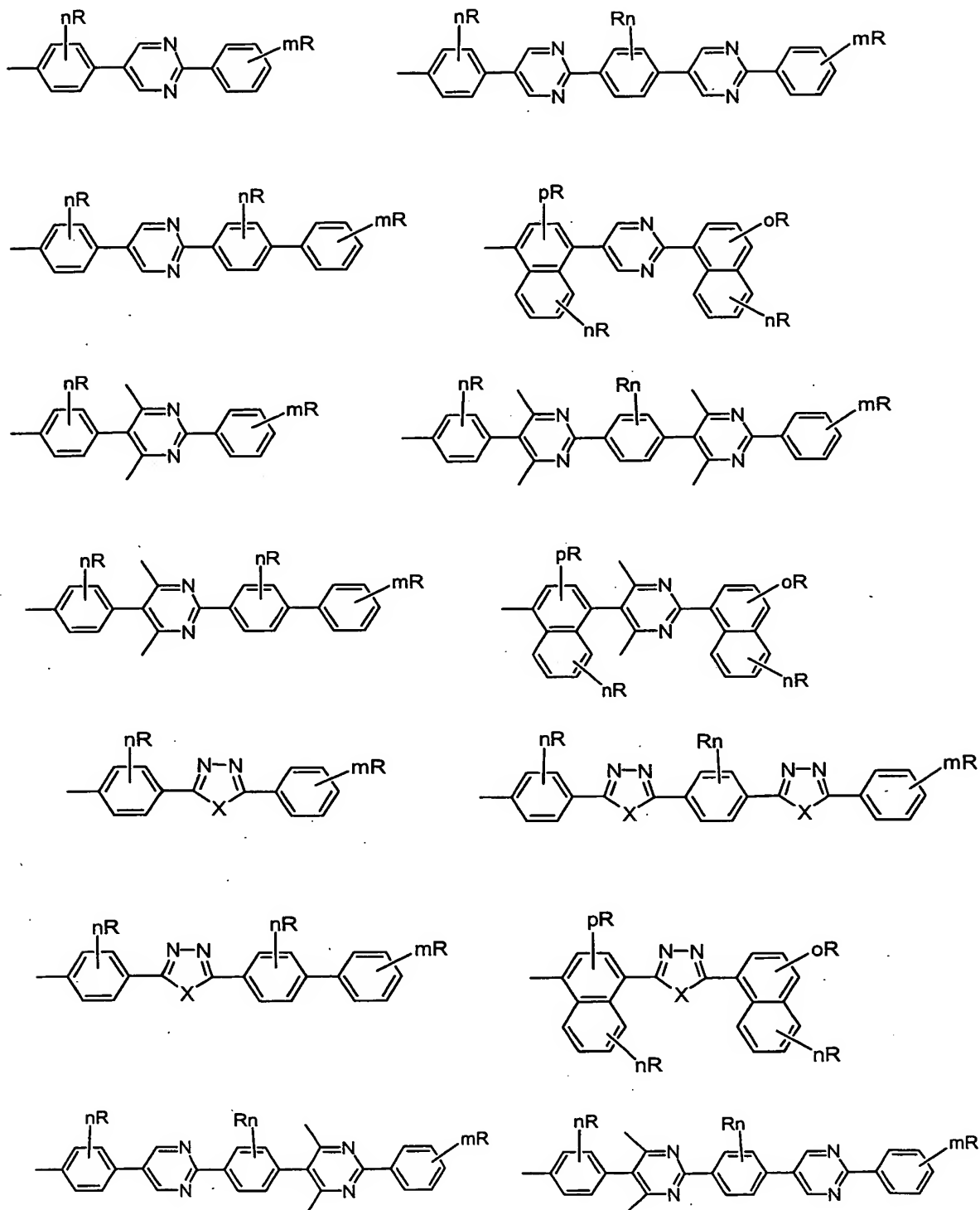
本發明的高分子可以同時含有一種、兩種及兩種以上的有機金屬錯合物。本發明的高分子其中重複單元 Ar^4 及 Ar^5 可以沒有或分別含有電洞及電子傳輸基團，電洞及電子傳輸基團可以舉例如下，但不限於以下結構：

結構式四 電洞傳輸基團



其中 $m=1\sim5$, $n=1\sim4$, $o=1\sim3$, $p=1\sim2$, R 為烷基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷氧基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷硫基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷基胺基 ($-NR^I_3^+$, $-NR^I_2$, $R^I=C_1\sim C_{22}$) 或三烷基化矽基 ($-\text{Si}R^I_3$, $R^I=C_1\sim C_{22}$) 等可溶之基團，同一環上之取代基可相同或相異且以任意比例選擇。

結構式五 電子傳輸基團



其中 $m=1\sim5$, $n=1\sim4$, $o=1\sim3$, $p=1\sim2$, R 為烷基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷氧基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷硫基 ($C_1\sim C_{22}$)、烷基胺基 ($-NR^I_3+$, $-NR^I_2$,

$R^I = C_1 \sim C_{22}$) 或三烷基化矽基 ($-\text{Si}R^I_3$, $R^I = C_1 \sim C_{22}$) 等可溶之基團，同一環上之取代基可相同或相異且以任意比例選擇；
 $X = O'S'N-R^{II}$ ，其中 R^{II} 係由烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、烷氧基 ($C_1 \sim C_{22}$)、苯基、烷基苯基 ($C_7 \sim C_{28}$)、烷氧基苯基 ($C_7 \sim C_{28}$)、苯氧基、烷基苯氧基 ($C_7 \sim C_{28}$)、烷氧基苯氧基 ($C_7 \sim C_{28}$)、聯苯基、聯苯氧基、烷基聯苯基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷氧基聯苯基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷基聯苯氧基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷氧基聯苯氧基 ($C_{13} \sim C_{34}$) 選出者。

本發明的高分子可以同時含有一種、兩種及兩種以上的電荷傳輸基團。本發明的高分子其中重複單元 Ar^6 側鏈取代基包括烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、烷氧基 ($C_1 \sim C_{22}$)、烷硫基 ($C_1 \sim C_{22}$)、烷基胺基 ($-\text{NR}^I_3^+$, $-\text{NR}^I_2$, $R^I = C_1 \sim C_{22}$) 或三烷基化矽基 ($-\text{Si}R^I_3$, $R^I = C_1 \sim C_{22}$)、苯基、烷基苯基 ($C_7 \sim C_{28}$)、烷氧基苯基 ($C_7 \sim C_{28}$)、苯氧基、烷基苯氧基 ($C_7 \sim C_{28}$)、烷氧基苯氧基 ($C_7 \sim C_{28}$)、苯氧基烷基 ($C_7 \sim C_{28}$)、苯氧基烷氧基 ($C_7 \sim C_{28}$)、聯苯基、聯苯氧基、烷基聯苯基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷氧基聯苯基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷基聯苯氧基 ($C_{13} \sim C_{34}$)、烷氧基聯苯氧基 ($C_{13} \sim C_{34}$) 等可溶性取代基，同一環上之取代基可相同或相異且以任意比例選擇，並可從中任意選擇配合。

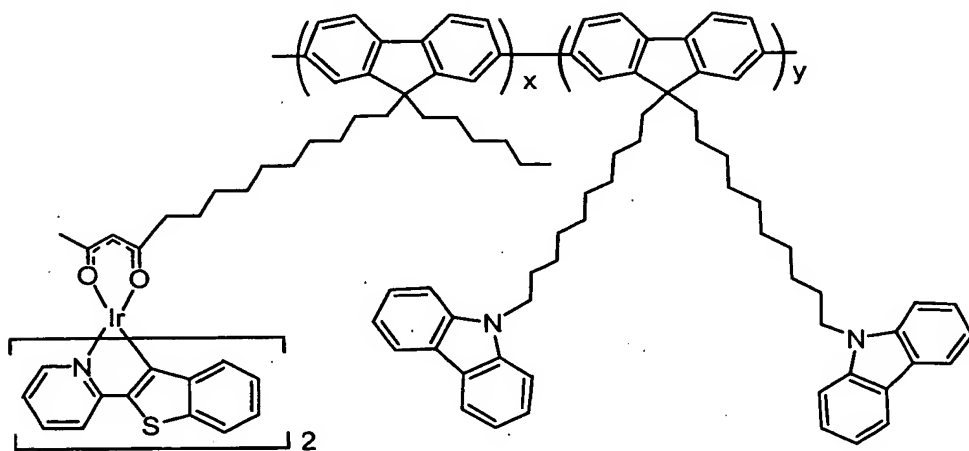
本發明的高分子其主鏈與側鏈有機金屬錯合物或電荷傳輸基團之間的間隔基團包括伸烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、含雜原子伸烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、取代伸烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、取代含雜原子伸烷基 ($C_1 \sim C_{22}$)、芳香族基團 ($C_5 \sim C_{22}$)、雜環芳香族基團 ($C_4 \sim C_{22}$)、取代芳香族基團 ($C_5 \sim C_{22}$)、取代雜環芳香族基

團 (C4~C22)，並可從中任意選擇配合。

本發明的高分子是一種均聚物或共聚物，可以是無規則共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物。所含的有機金屬錯合物的莫耳含量在 0.05~100%，所含的電荷傳輸基團的莫耳含量在 0~99.95%，含其他取代基團的莫耳含量在 0~99.95%。

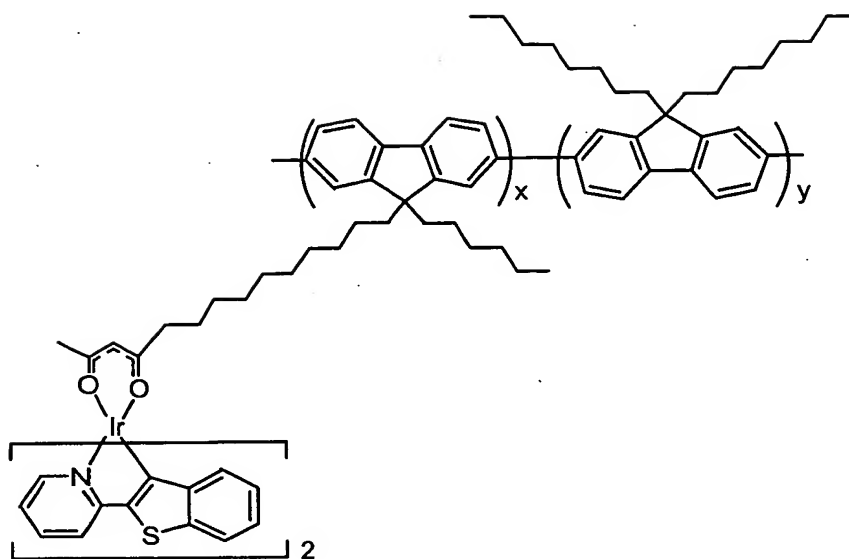
本發明的高分子的數均分子量在 1,000~2,000,000 之間，更好在 5,000~1,000,000 之間，最好在 10,000~600,000 之間。

本發明的高分子可以以一些實例來表示，如結構式六~八所示：結構式六 (CzPFR1.3)

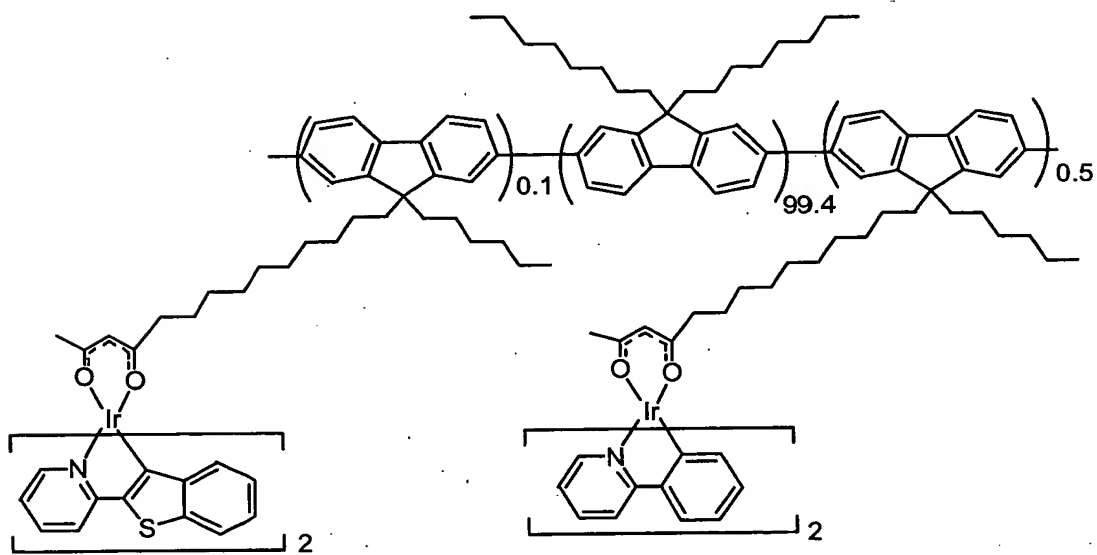


其中 (CzPFR1.3: $x=1.3\%$, $y=98.7\%$; CzPFR08: $x=0.8\%$, $y=99.2\%$)。

結構式七 (PFOR1)



其中 $x=1\%$, $y=99\%$ 。

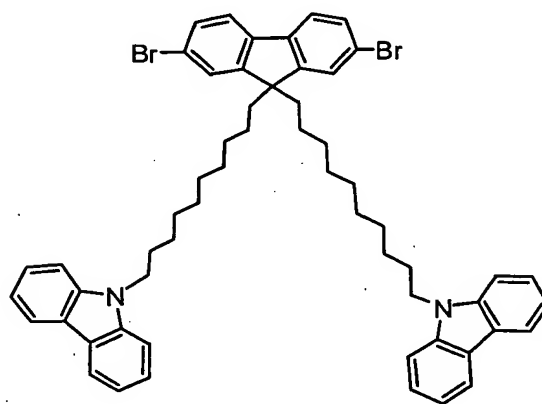
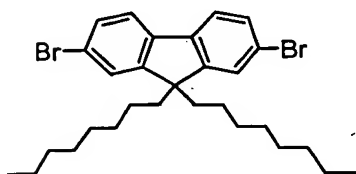
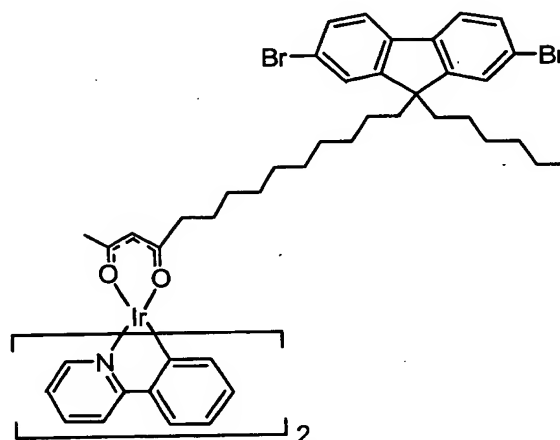
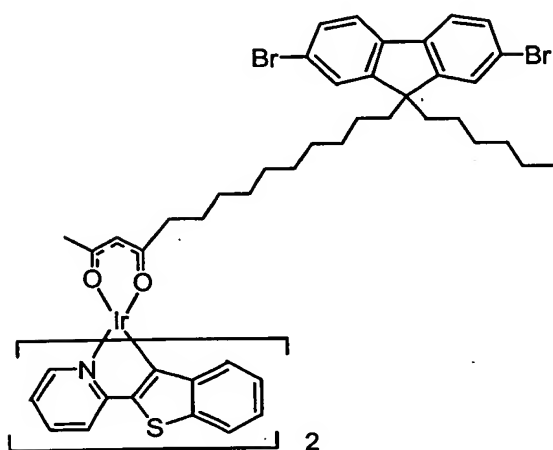


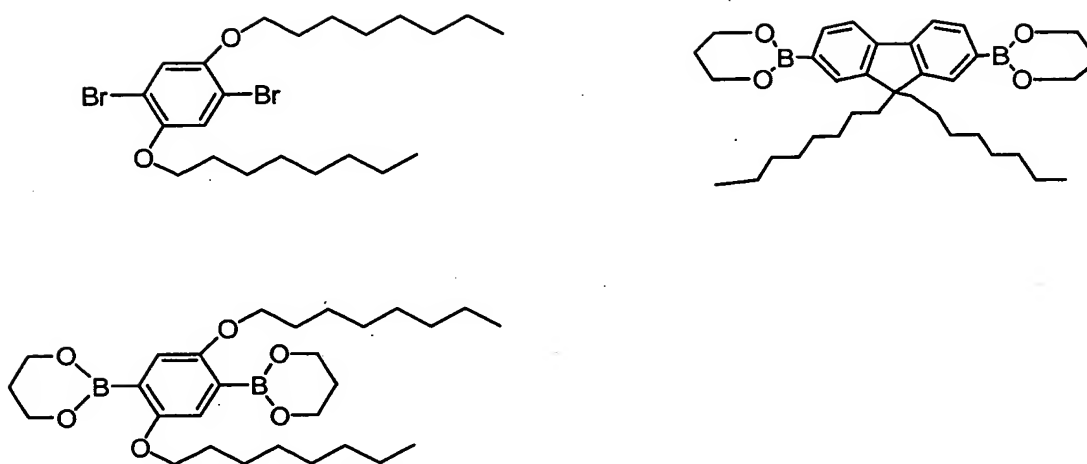
結構式八 (PFOG05R01)

茲將本發明“含磷光發光基團之發光共軛高分子及其在發光二極體上之應用”之合成方法及其在發光二極體上

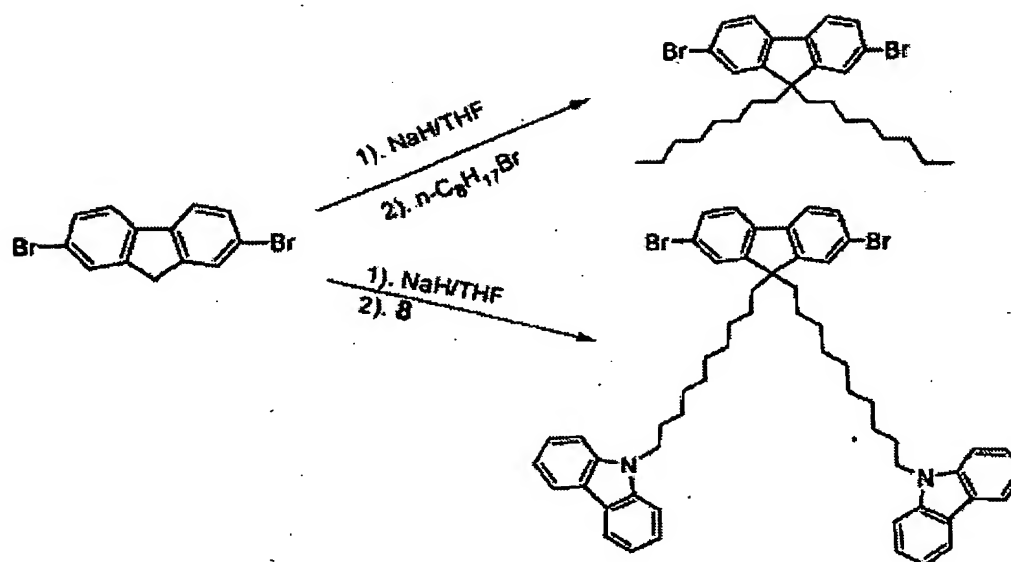
之應用，以數個實例、圖表及相關資料說明於後。

本發明的高分子可由任何可形成共軛高分子的單體共聚合反應而成，例如經由 Suzuki 或 Yamamoto 偶聯反應得到。下列各化合物是可以從而得到本發明的高分子的一些單體，用來說明本發明，但不限於這些：





以下實例一的合成以下列反應式表示：



實例一、

2,7-二溴-9,9-二-n-辛基萘

(2,7-dibromo-9,9-di-n-octylfluorene)的製備

將 2,7-二溴萘 (2,7-dibromofluorene) 28.5 g (88 mmol)

溶於 800 mL THF 中，分次加入鈉氫化物(sodium hydride) (65%) 8.8 g (220 mmol)。將溴辛烷(bromooctane) 43 g (220 mol)溶於 200 mL THF 之溶液滴入在 60°C 下迴流反應過夜。然後將反應混合物濃縮，再用水稀釋，用乙醚萃取。收集其有機相，用鹽水洗滌，再以無水硫酸鎂 MgSO_4 乾燥之，最後揮發移除乙醚。粗產物經矽膠柱色譜(silica column chromatography)及己烷分離純化，再以乙醇再結晶得到白色固體產物，2,7-二溴-9,9-二-n-辛基芴(2,7-dibromo-9,9-di-n-octylfluorene)，36.3 g (產率 75.3%，mp 52~54°C)，以 NMR 證實結構。

9,9-雙(N-咔唑基-伸癸基)-2,7-二溴芴

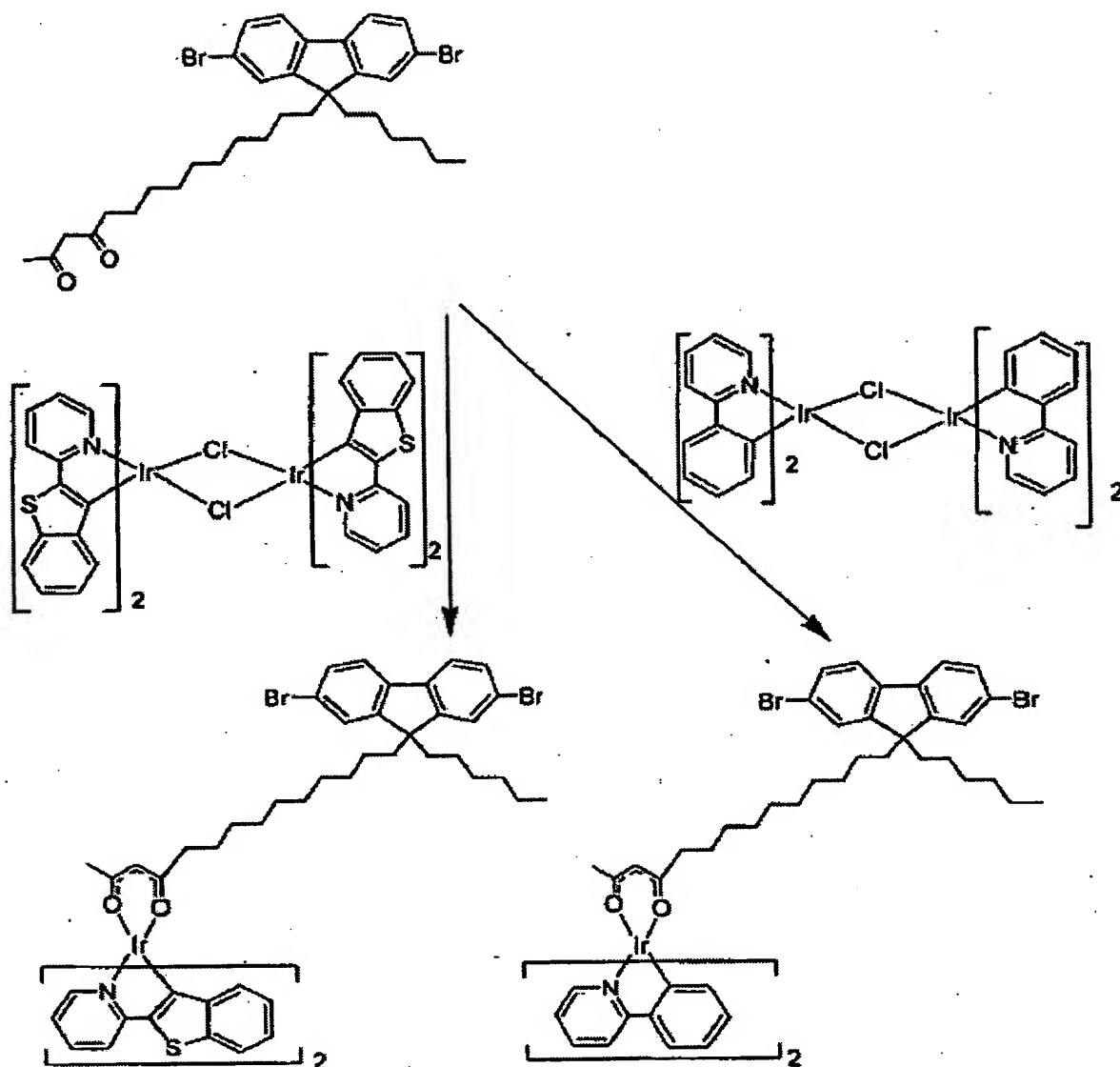
[9,9-Bis(N-carbazolyl-decyl)-2,7-dibromofluorene]之製備

將 2,7-二溴芴(2,7-dibromofluorene) 5.2 g (16 mmol)溶於 300 mL 之四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)中，分次加入鈉氫化物(sodium hydride) (75%) 1.3 g (41 mmol)。將 N-(10-溴化伸癸基)-咔唑[N-(10-bromodecyl)-carbazole] 15 g (39 mol)溶於 100 mL THF 之溶液滴入在 70°C 下反應 48 小時。然後將固體過濾，其濾液經濃縮後，再用水稀釋，用二氯甲烷萃取。收集其有機相，用鹽水洗滌，再以無水硫酸鎂 MgSO_4 乾燥之。粗產物經矽膠柱色譜(silica column chromatography)分離純化，得到 9,9-雙(N-咔唑基-伸癸基)-2,7-二溴芴產物 5.1 g (產率 34%，mp 94~96°C)，以 NMR 證實結構。

實例二、9-己基-9-(11,13-二氧-十四烷基)-2,7-二溴萘
[9-hexyl-9-(11,13-dioxo-tetradecyl)-2,7-dibromofluorene]
之製備

將 9-n-己基-9-(11-氧-十四烷-酮)-2,7-二溴萘
[9-n-hexyl-9-(11-oxo-dodecan-one)-2,7-dibromofluorene]
(10 mmol, 6.0 g)溶於 25 mL 之醋酸乙酯(ethylacetate)中，
冷卻至 0℃，加入鈉金屬(20 mmol, 0.46 g)，迴流反應 12
小時。待冷卻後，倒入冰中。將有機相分離並用水洗滌之。
合併水相，用稀醋酸酸化，再用乙醚萃取，繼以矽膠柱色
譜分離純化，可得油狀產物，4.8 g (產率 75%)。以 NMR
證實結構。

以下實例三及四的合成以下列反應式表示：



實例三、含銨紅光單體 9-己基-9-(銨(III)雙(2-(2'-苄基[4,5- α]噻吩吡啶-N,C^{3'}))(十四烷二鹽-11,13)-2,7-二溴萘(9-hexyl-9-(iridium(III)bis(2-(2'-benzo[4,5- α]thienyl)pyridinato-N,C^{3'}))(tetradecanedionate-11,13)-2,7-dibromofluorene)之製備

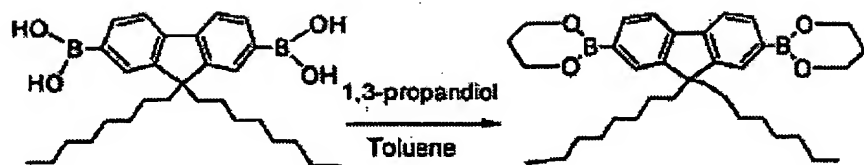
將 0.74 g (0.57 mmol) 氯橋接二聚體

$[(btp)_2Ir-(\mu-Cl)_2Ir(btp)_2]$, $btp = 2$ -苺基[4,5- α]噻吩吡啶]
(Chloride-bridged dimer $[(btp)_2Ir-(\mu-Cl)_2Ir(btp)_2]$, $btp =$
2-benzo[4,5- α]thienylpyridine]), 與 0.90 g (1.422 mmol) 的
實例二製備之 9-己基-9-(11,13-二氧-十四烷基)-2,7-二溴萸
及 (0.1 g) 碳酸鈉和 2-乙氧乙醇 (2-ethoxyethanol) 混合, 迴流
15 小時。冷至室溫。沉澱過濾, 經水洗, 及己烷洗, 再以
矽膠柱色譜分離純化, 得到固體產物產率 75~80%。以 NMR
證實結構。

實例四、含銨綠光單體 9-己基-9-(銨(III)雙(2-(2'-苺基吡啶
-N,C^{2'}))(十四烷二鹽-11,13)-2,7-二溴萸
(9-hexyl-9-(iridium(III)bis(2-phenyl
pyridinato-N,C^{2'}))(tetradecanedionate-11,13)-2,7-dibromo
fluorene)之製備

合成步驟同實例三, 由 0.5 g (0.51 mmol) 氯橋接二聚
體 $[(ppy)_2Ir-(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2]$, $ppy = 2$ -苺基吡啶]
(Chloride-bridged dimer $[(ppy)_2Ir-(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2]$, $ppy =$
2-phenylpyridine]), 0.90 g (1.4 mmol) 的實例二製備之 9-
己基-9-(11,13-二氧-十四烷基)-2,7-二溴萸及 (0.1 g) 碳酸鈉
製得產物。以 NMR 證實結構。

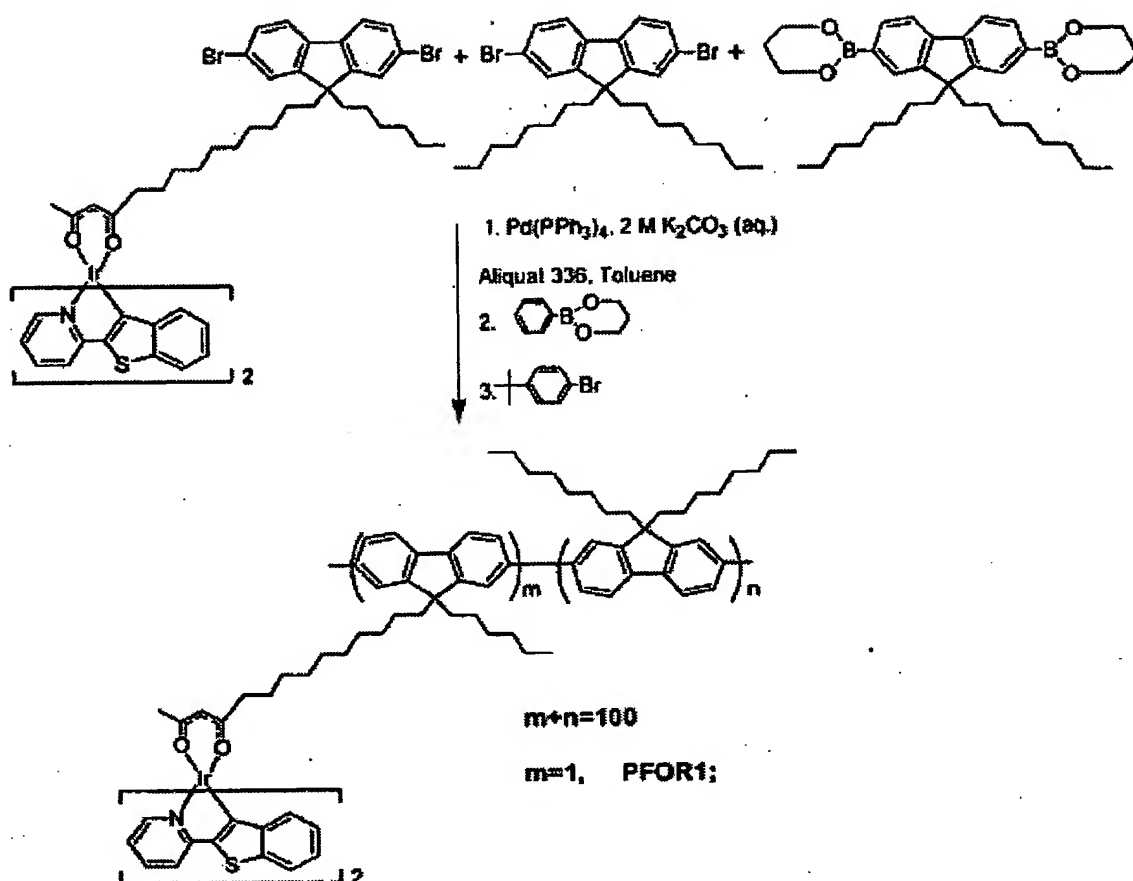
以下實例五的合成以下列反應式表示：



實例五、9,9-二辛基芴-2,7-雙(三伸甲基硼酸酯)
(9,9-dioctylfluorene-2,7-bis(trimethylene boronate))之製
備

將 2.77 g (5.80 mmol) 9,9-二辛基芴-2,7-二硼酸
(9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid), 7 g (9 mmol) 1,3-
丙二醇(1,3-propylenediol)與 200 mL 甲苯混合, 迴流 10 小
時並分去生成的水。有機層用鹽水洗, 用己烷再結晶得到
無色固體產物 2.5 g (產率 76%, 熔點 120~122°C)。以 NMR
證實結構。

以下實例六的合成以下列反應式表示：

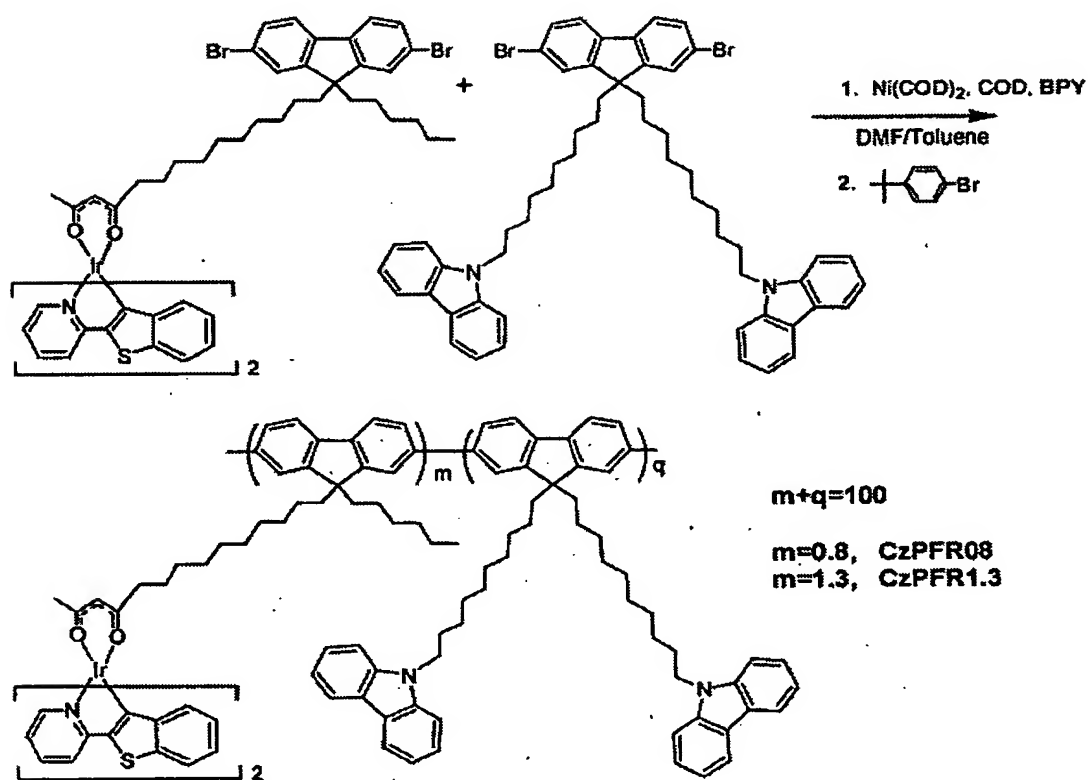


實例六、高分子 PFOR1 之合成

在氬氣液保護下在反應瓶內放入 0.584 g (1.05 mmol) 實例五製備之 9,9-二辛基芴-2,7-雙(三仲甲基硼酸酯), 0.570 g (1.04 mmol) 前述實例一製備之 2,7-二溴-9,9-二-n-辛基芴, 13 mg (0.0105 mmol) 實例三製備之 9-己基-9-(鉍(III)雙(2-(2'-苄基[4,5- α]噻吩吡啶-N, C^{3'}))(十四烷二鹽-11,13)-2,7-二溴芴, 3 mg tetrakis-(三苯基膦)鉀 tetrakis-(triphenylphosphine)palladium 和 0.52 g (3.8 mmol) 碳酸鉀。在氬氣保護下將 0.10 g (0.25 mmol) Aliquat 336 (三辛鹽基鉍氯假物(tricaprylylmethylammonium chloride)溶於

10 mL 甲苯後注入反應瓶，1.8 mL 脫氣水也隨後注入反應瓶。混合物攪拌加熱在 85°C 反應 5 天。加入封端劑 0.1 mL 苯基-二氧伸丙硼酸酯(phenyl-dioxopropyleneboronate)反應 1 天，再加入封端劑 0.2 mL p-(t-丁基)溴苯(p-(t-butyl)bromobenzene)繼續反應 1 天。以甲醇將高分子沉澱出來。收集乾燥，再以 THF 溶解，以甲醇再沉澱後收集抽乾得 0.52 g。

以下實例七及八的合成以下列反應式表示：



實例七、高分子 CzPFR1.3 之合成

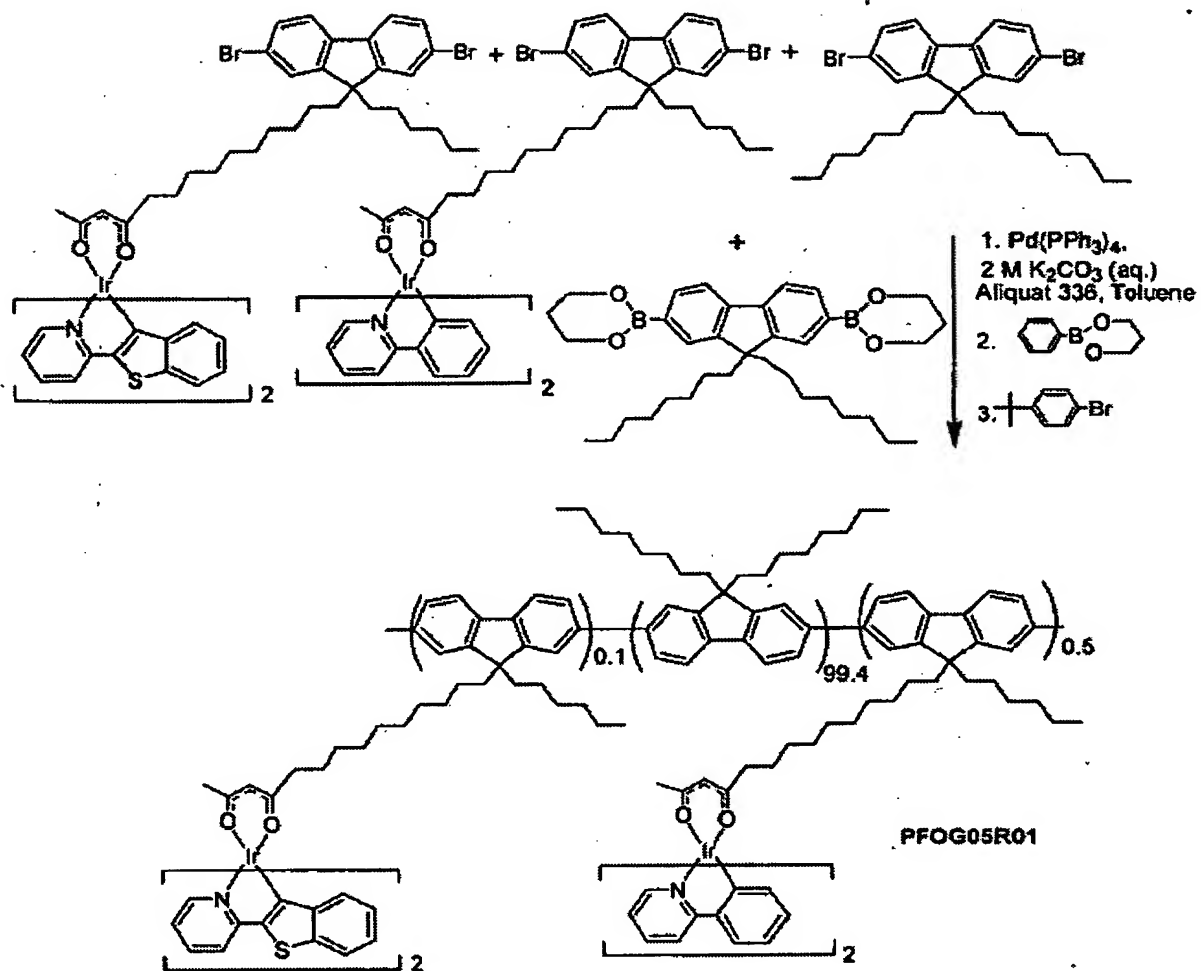
在充滿高純度氮氣之手套箱內，在避光保護下，將

0.846 g (3.08 mmol) 雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)
(bis(1,5-cyclooctadiene) nickel) (0)) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$), 0.480 g
(3.08 mmol) 2,2-雙吡啶(2,2-bipyridyl), 0.334 g (3.08 mmol)
1,5-環辛二烯(1,5-cyclooctadiene) (COD)與 3 mL 無水二甲
基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)混合, 80°C 下攪拌 30
分鐘。將實例一製備之單體 9,9-雙(N-呋唑基-伸癸基)-2,7-
二溴萸(2 mmol)與實例三製備之單體 9-己基-9-(銨(III)雙
(2-(2'-苄基[4,5- α]噻吩吡啶-N, C^{3'}))(十四烷二鹽-11,13)-2,7-
二溴萸(0.026 mmol)溶於 12 mL 無水甲苯中並加入到混合
物內。80°C 反應 6 天, 注入 380 μL (0.2 mmol) 1-溴-4-*t*-丁
基苯(1-bromo-4-tert-butylbenzene)作為封端試劑再反應 1
天。得到的聚合物用氧化鋁色譜柱純化。丙酮/甲醇沉澱,
真空乾燥。產率 80~85%。以 NMR 證實結構。

實例八、高分子 **CzPFR08** 之合成。

類似實例七, 調整單體比例, 可以得到高分子
CzPFR08。

以下實例九的合成以下列反應式表示：



實例九、高分子 PFOG05R01 之合成。

類似實例六，PFOG05R01 可以由相應的三種溴代單體與硼酸酯單體聚合得到。

實例十、紅光元件的製作。

將 PEDOT-PSS 以旋轉塗佈的方式成膜於 ITO 玻璃上，膜厚約 40 nm。乾燥後再將溶於 THF 的實例七之 CzPFR1.3 以旋轉塗佈的方式成膜於 PEDOT 膜上，膜厚 80~120 nm。

在壓力小於 10^{-6} Torr 的真空下，蒸鍍一層鈣，再鍍上一層鋁當保護層。施以正向偏壓，紅光可從 ITO 發射出來。圖一顯示其電流-電壓-亮度的關係。其電致發光光譜如圖二所示，其啟動電壓為 4.9 V，其最大效率為 2.8 cd/A，亮度超過 4320 cd/m^2 。

實例十一、多光色元件的製作。

類似實例十，以實例八之 CzPFR08 為發光層製作元件，可以得到元件的電致發光光譜，如圖三所示。

【圖式簡單說明】

圖一、依本發明實例十製作之發光二極體 ITO/PEDOT/CzPFR1.3/Ca/Al 之電流密度-電壓-亮度之關係圖。

圖二、依本發明實例十製作之發光二極體 ITO/PEDOT/CzPFR1.3/Ca/Al 之電致發光光譜。

圖三、依本發明實例十一製作之發光二極體 ITO/PEDOT/CzPFR08/Ca/Al 之電致發光光譜。

拾、申請專利範圍：

1. 一種發光的共軛高分子材料，其中該共軛高分子具有一含有磷光有機金屬錯合物的側鏈。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子具有一含有電荷傳輸基團的側鏈。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子的主鏈具有由單環芳香族基團、雙環芳香族基團、多環芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團及取代雜環芳香族基團所組成族群中選出的重複單元。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其中該有機金屬錯合物的金屬由銦、鉬、鐵及鈷的錯合物所組成的族群中選出，及該有機金屬錯合物具有 O、N、S、P、C、Cl、Br、或 C 原子與該金屬完成配位，其中該有機金屬錯合物的配體與該共軛高分子的主鏈之間以一間隔基團共價連接。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之共軛高分子，有中該間隔基團由伸烷基、含雜原子伸烷基、取代伸烷基、取代含雜原子伸烷基、芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團、及取代雜環芳香族基團所組成族群中選出。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之共軛高分子，其中該側鏈的電荷傳輸基團為電洞傳輸基團或電子傳輸基團，其中該電洞傳輸基團由芳香族叔胺、芳香族季胺鹽、雜環芳香族叔胺、雜環芳香族季胺鹽、取代芳香族叔胺、取代

芳香族季胺鹽、取代雜環芳香族叔胺及取代雜環芳香族季胺鹽所組成族群中選出；以及該電子傳輸基團由噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶及嘧啶之單雜環基團及雙環和多環芳香族基團所組成族群中選出。

7. 如申請專利範圍第 2 項所述之共軛高分子，其中該電荷傳輸基團與該共軛高分子的主鏈之間以一間隔基團共價連接，該間隔基團由伸烷基、含雜原子伸烷基、取代伸烷基、取代含雜原子伸烷基、芳香族基團、雜環芳香族基團、取代芳香族基團及取代雜環芳香族基團所組成族群中選出。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其為一均聚物。

X 9. 如申請專利範圍第 8 項所述之共軛高分子，其與其他材料共混而被使用。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其為一無規則共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之共軛高分子，其中二個或二個以上的共軛主鏈被非共軛鏈段隔開。

12. 如申請專利範圍第 3 項所述之共軛高分子，其中該重複單元為芴 (fluorene) 或苯。

13. 如申請專利範圍第 4 項所述之共軛高分子，其中該磷光有機金屬錯合物中的金屬為銨或鉑。

14. 如申請專利範圍第 4 項所述之共軛高分子，其中該磷光有機金屬錯合物中具有一雜環配體與該原子一起和該

- 金屬完成配位，該雜環配體為 2-苯基吡啶，2-苄基[4,5- α]噻吩吡啶，(4,6-二氟)苯基吡啶 [(4,6-difluoro)phenylpyridine]，2-phenylbenzothiolate，乙醯乙醯酯(acetylacetonate)，吡啶甲酸酯(picolinate)。
15. 如申請專利範圍第 4 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子的主鏈含有二個不同的重複單元，它們各含有一側鏈，且該二側鏈上含有不同的磷光有機金屬錯合物。
 16. 如申請專利範圍第 6 項所述之共軛高分子，其中該側鏈的電荷傳輸基團是咔唑(carbazole)或 oxadiazole。
 17. 如申請專利範圍第 7 項所述之共軛高分子，其中電荷傳輸基團與主鏈之間的間隔基團是伸己烷或伸癸烷。
 18. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子的主鏈中含有該有機金屬錯合物的重複單元佔 0.05~100 莫耳%。
 19. 如申請專利範圍第 18 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子的主鏈中含有該有機金屬錯合物的重複單元佔 0.1~20 莫耳%。
 20. 如申請專利範圍第 19 項所述之共軛高分子，其中該共軛高分子的主鏈中含有該有機金屬錯合物的重複單元佔 0.5~10 莫耳%。
 21. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子，其進一步具有可進行交聯的功能基團。
 22. 一種有機發光二極體，包含一形成於一基材上的正極，一形成於該正極上的發光層，及一形成於該發光層

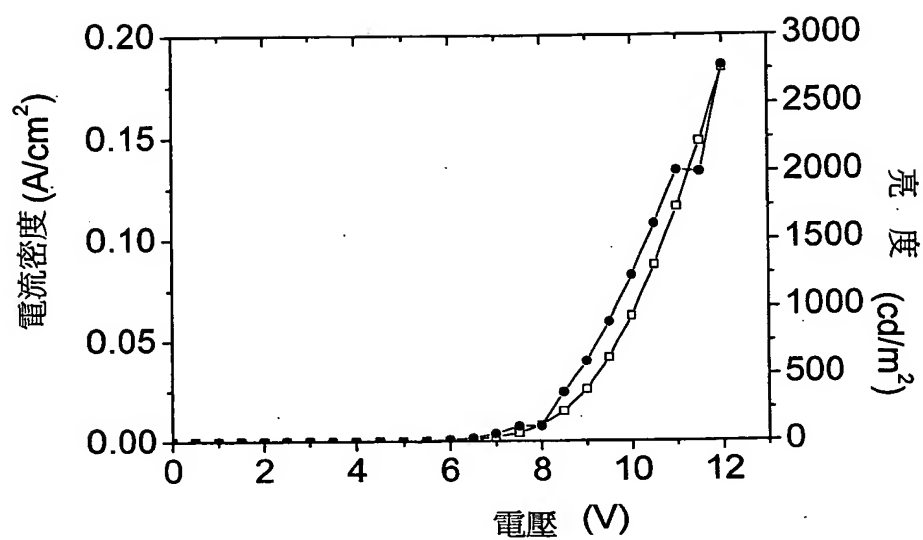
上的負極，其特徵在於發光層包含如申請專利範圍第 1 項所述之共軛高分子。

23. 如申請專利範圍第 22 項的有機發光二極體，其進一步包含一形成該發光層及該負極之間的電子傳遞層。

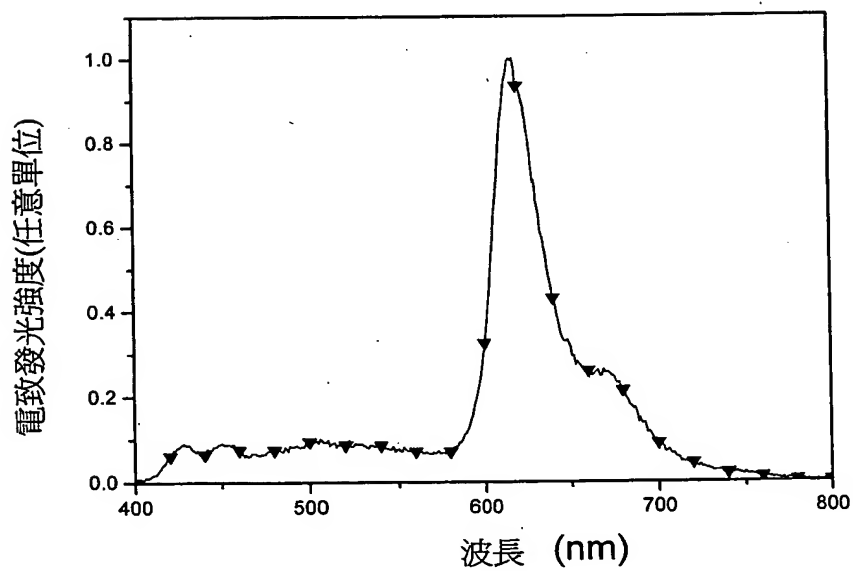
24. 如申請專利範圍第 22 或 23 項的有機發光二極體，其進一步包含一介於該正極與該發光層之間的電洞傳遞層。

25. 如申請專利範圍第 22 項的有機發光二極體，其所發出的光為紅光、黃光、綠光、藍光、白光及多光色的寬頻光譜。

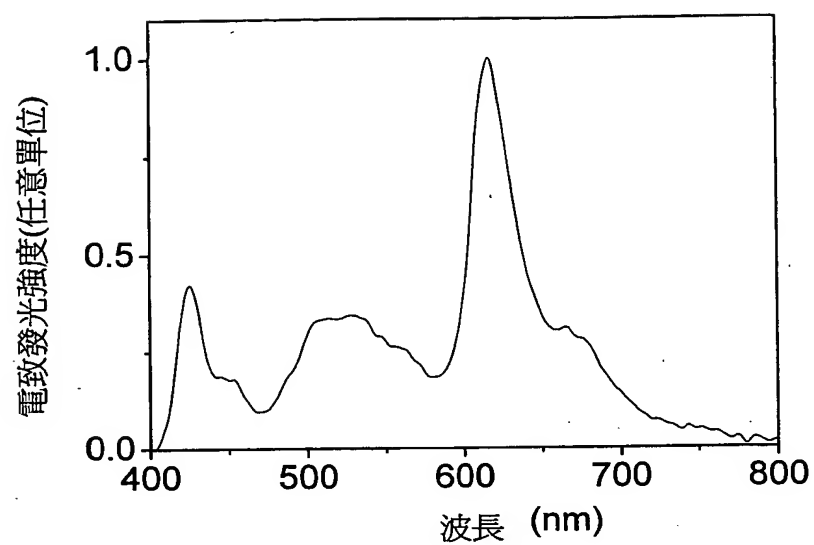
拾壹、圖式：



圖一



圖二



圖三